

# CURABLE COMPOSITION FOR SEALING OPTICAL SEMICONDUCTOR AND MANUFACTURE OF OPTICAL SEMICONDUCTOR PRODUCT

Patent Number: JP2000124475

Publication date: 2000-04-28

Inventor(s): FUKUDA RYUJI; TSUNEMI HIDENARI

Applicant(s): KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: JP2000124475

Application Number: JP19980291623 19981014

Priority Number(s):

IPC Classification: H01L31/02; C08L23/22; C08L83/05; H01L23/29; H01L23/31

EC Classification:

Equivalents:

## Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a curable composition for sealing optical semiconductor, which is superior in transparency, shock buffering property and moisture resistance, and to provide the manufacture method of an optical semiconductor product through the use of the composition.

**SOLUTION:** A curable composition for sealing optical semiconductor is formed of (A) isobutylene polymer containing at least one alkenyl group which can realize hydrosilylation reaction in a molecule, (B) curing agent containing at least two hydrosilyl groups in the molecule, (C) hydrosilylation catalyst, and (D) an organic compound containing at least one alkenyl group realizing hydrosilylation reaction or alkenyl group in the molecule.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-124475

(P2000-124475A)

(43)公開日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マークコード(参考)
H 01 L 31/02		H 01 L 31/02	B 4 M 1 0 9
C 08 L 23/22		C 08 L 23/22	5 F 0 4 1
83/05		83/05	5 F 0 8 8
H 01 L 23/29		H 01 L 33/00	N
23/31		23/30	F

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-291623

(22)出願日 平成10年10月14日 (1998.10.14)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 福田 竜司

神戸市兵庫区吉田町1-2-80鐘淵化学工  
業(株)総合研究所 神戸研究所内

(72)発明者 常深 秀成

神戸市兵庫区吉田町1-2-80鐘淵化学工  
業(株)総合研究所 神戸研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光半導体封止材用硬化性組成物及び光半導体製品の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 透明性に優れるとともに、衝撃緩衝性及び耐湿性に優れた光半導体封止材用硬化性組成物及びこれを用いた光半導体製品の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物からなる光半導体封止材用硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】光半導体封止材用硬化性組成物を光半導体素子およびこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を包み込むようにモールド硬化させた後、さらにこの半導体封止材の上にエポキシ樹脂をモールド硬化させて得られる光半導体製品に用いる、下記(A)～(D)成分を必須成分とする光半導体封止材用硬化性組成物：

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

## (C) ヒドロシリル化触媒

(D) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物

【請求項2】(A)成分の重合体中、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が重合体の末端に含有されてなる請求項1記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項3】(A)成分の重合体中、イソブチレンに起因する繰り返し単位の総量が50重量%以上ある請求項1および2記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項4】(B)成分の硬化剤が、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するオルガノハイドロジエンボリシロキサンである請求項1～3記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項5】(D)成分が、分子量400以下のアルケニル基含有有機化合物である請求項1～4記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項6】(D)成分が、炭素数6～20の $\alpha$ -オレフィンである請求項1～5記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項7】(D)成分が、炭素数6～20の $\alpha$ -オレフィン(d1)及び分子中に少なくとも2個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物(d2)を併用する請求項1～4記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項8】光半導体封止材用硬化性組成物の硬化物が380nm～800nmの波長範囲において光線透過率が75%以上の透明な硬化物である請求項1～7記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項9】下記(A)～(D)を必須成分とする光半導体封止材用硬化性組成物を、光半導体素子およびこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を包み込むようにモールド硬化させた後、さらにこの半導体封止材の上にエポキシ樹脂をモールド硬化することを特徴とする光半導体製品の製造方法；

(A)分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体

(B)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

## (2)

## (C) ヒドロシリル化触媒

(D)分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物

## 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、光半導体素子およびこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を含めて、光半導体封止材用硬化性組成物により包み込むようにモールド硬化させ、この封止樹脂の上にエポキシ樹脂をモールド硬化させる光半導体製品に用いられる新規な光半導体封止材用硬化性組成物及びその製造方法に関する。

【従来の技術】光半導体製品(LED)の封止材料としては、これまでエポキシ樹脂が用いられており、例えば、エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤、硬化促進剤、および酸化防止剤等の添加剤等で構成されている。このようにエポキシ樹脂により封止されたものを、熱的試験、例えばハンダ試験等により特性変化を調べると、熱のために金属の膨張と樹脂の膨張が起こり、封止した半導体

20 素子及び樹脂にストレスがかかって破壊や断線及び歪み現象が生じ、光学的、電気的特性の劣化が生じる。また、通電による耐久性試験においても同様の現象が生じ、劣化しやすく、機械的に破壊しやすい。このような、応力に対する衝撃緩衝性能を高めるためにシリコーン変性エポキシ樹脂を使用することも提案された。しかしながら、上記の光半導体用封止材料は硬化反応によりエステル結合を形成するため、湿気の影響で加水分解を起こして半導体の腐蝕や動作不良を生じるといった問題を有している。これを避けるために硬化剤としてフェノール樹脂を用いることも検討されたが、該硬化剤では、耐湿性は良好になるものの、透明性が得られないという問題を抱えている。また、光半導体素子、及びこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を含めて、シリコーン樹脂により包み込むように硬化させ、この上にエポキシ樹脂を包むように硬化させる技術が特開昭54-19660に開示されている。しかしながら、このような構成では、シリコーン樹脂の透明性が不十分であり、また、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂の屈折率の差から透明性が不十分であるという欠点を有している。また、エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤等を含む封止材料に、更に粒子系が0.2μm以下であるゴム粒子を添加して、内部応力を低減した樹脂組成物が特開平4-330770に開示されている。しかし、該樹脂組成物においても、未だ半導体の腐蝕や動作不良の改善は十分でなく、透明性においても十分ではなかった。

30 【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような実状に鑑みてなされたものであり、透明性に優れるとともに、衝撃緩衝性及び耐湿性に優れた光半導体封止材用硬化性組成物及びこれを用いた光半導体製品の製造方法を提供するものである。

40 【発明の効果】本発明は、シリコーン樹脂の透明性が不十分であり、また、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂の屈折率の差から透明性が不十分であるという欠点を有している。また、エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤等を含む封止材料に、更に粒子系が0.2μm以下であるゴム粒子を添加して、内部応力を低減した樹脂組成物が特開平4-330770に開示されている。しかし、該樹脂組成物においても、未だ半導体の腐蝕や動作不良の改善は十分でなく、透明性においても十分ではなかった。

50 【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような実状に鑑みてなされたものであり、透明性に優れるとともに、衝撃緩衝性及び耐湿性に優れた光半導体封止材用硬化性組成物及びこれを用いた光半導体製品の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ね、

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物

からなる樹脂組成物が硬化後に、高い透明性を有するとともに、衝撃緩衝性及び耐湿性に優れることを見出し、本発明をなすに至った。すなわち、本発明は、

(1) 光半導体封止材用硬化性組成物を光半導体素子およびこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を包み込むようにモールド硬化させた後、さらにこの半導体封止材の上にエポキシ樹脂をモールド硬化させて得られる光半導体製品に用いる、下記(A)～(D)成分を必須成分とする光半導体封止材用硬化性組成物に関するものである。

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物また、本発明は、(2)(A)成分の重合体中、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が重合体の末端に存在する(1)の光半導体封止材用硬化性組成物に関する。また、本発明は、(3)(A)成分の重合体中、イソブチレンに起因する繰り返し単位の総量が50重量%以上である(1)、(2)の光半導体封止材用硬化性組成物に関する。また、本発明は、(4)(B)成分の硬化剤が、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである(1)～(3)の光半導体封止材用硬化性組成物に関する。また、本発明は、(5)(D)成分が、分子量400以下のアルケニル基含有有機化合物である(1)～(4)の光半導体封止材用硬化性組成物に関する。また、本発明は、(6)(D)成分が、炭素数6～20の $\alpha$ -オレフィンである(1)～(5)の光半導体封止材用硬化性組成物に関する。また、本発明は、(7)

(D)成分が、炭素数6～20の $\alpha$ -オレフィン(d1)及び分子中に少なくとも2個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物(d2)を併用する(1)～(4)の光半導体封止材用硬化性組成物に関する。また、本発明は、

(8) 光半導体封止材用硬化性組成物の硬化物が380nm～800nmの波長範囲において光線透過率が75

%以上の透明な硬化物である(1)～(7)の光半導体封止材用硬化性組成物に関する。また、本発明は、

(9) 下記(A)～(D)を必須成分とする光半導体封止材用硬化性組成物を、光半導体素子およびこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を包み込むようにモールド硬化させた後、さらにこの半導体封止材の上にエポキシ樹脂をモールド硬化することを特徴とする光半導体製品の製造方法に関する。

10 (A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物

【発明の実施の形態】本発明に用いる(A)成分は分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するイソブチレン系重合体である。ここでイソブチレン系重合体とは、重合体の骨格をなす単量体単位が主としてイソブチレン単位からなるものを意味する。この場合、単量体のすべてがイソブチレン単位から形成されていても良く、イソブチレンと共に重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体の好ましくは50%

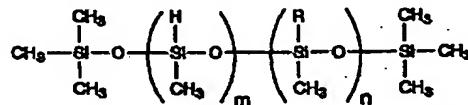
20 (重量%、以下同様)以下さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下の範囲で含有していても良い。但し、これら重合体骨格において、耐湿性、耐候性、耐熱性の観点から、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない、該アルケニル基を除く主鎖を構成する繰り返し単位が飽和炭化水素から構成されることが特に好ましい。また、本発明中(A)成分として用いるイソブチレン系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソブレン、1,13-テトラデカジエン、1,9-デカジエン、1,5-ヘキサジエンのようなポリエン化合物のごとき重合後2重結合が残るような単位単量体を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有させても良い。このようなイソブチレン系重合体の主鎖骨格をなす共重合成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 $\beta$ -ビネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、ア

30

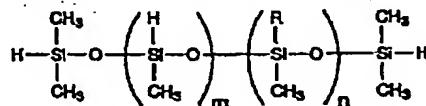
40

50

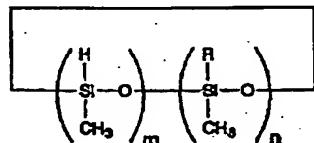
リルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、アーメタクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、アーメタクリロイルオキシプロビルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に限定されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ベンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテンニル基、シクロベンテンニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。本発明においては、(A) 成分は、1分子中にアルケニル基を1~10個有していることが望ましい。前記イソブチレン系重合体の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は500~1000程度であるのが好ましく、特に1000~4000程度であるのが好ましい。



(m、nは4≤m+n≤50、2≤m、0≤n、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上の芳香環を含有してもよい。)



(m、nは0≤m+n≤50、0≤m、0≤n、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上の芳香環を含有してもよい。)



(m、nは2≤m+n≤20、2≤m≤20、0≤n≤18、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上の芳香環を含有してもよい。)

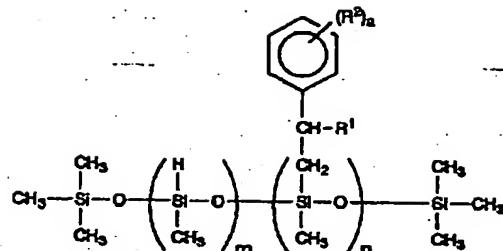
さらに上記ヒドロシリル基含有硬化剤のうち、(A) 成分との相溶性が良いという点から、特に下記のものが好

\* 00程度の液状物、流動性を有するものが取り扱いやすさ等の観点から好ましい。本発明の(A) 成分は、例えば特開平8-134220に記載された方法により製造することができる。本発明の(B) 成分である硬化剤としては、分子内に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するものであれば、特に制限はない。ここで、ヒドロシリル基1個とはSi-H結合1個をさす。したがって、同一Siに水素原子が2個結合している場合はヒドロシリル基2個と計算する。(B) 成分としては、合成方法の簡便性や安定性を考慮すればオルガノハイドロジエンポリシロキサンが好ましい。ここで言うオルガノハイドロジエンポリシロキサンとは、ケイ素原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するポリシロキサンを意味する。その具体的な構造として、例えば以下に示される鎖状、環状のものが挙げられる。

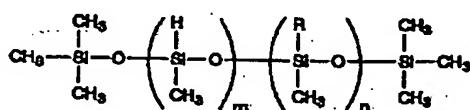
【化1】

ましい。

【化2】



(m, nは4≤m+n≤50, 2≤m, 0≤n、式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルキル基を表し、複数のR<sup>2</sup>は同一であっても異なっていてもよい。aは0または1~5の整数)である。



(m, nは4≤m+n≤50, 2≤m, 0≤n、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上の芳香環を含有してもよい。)

また、これらの(B)成分中に含まれるヒドロシリル基は少なくとも1分子中に2個あれば良いが、2~40個が好ましい。本発明の組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと、硬化が遅く硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が40より多くなると、(B)成分である硬化剤の安定性が悪くなるほか、ヒドロシリル基の反応性が低くなり、未反応のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、硬化物にボイドやクラックが発生しやすくなる。本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；

白金-ビニルシリコサン錯体(例えば、Pt<sub>a</sub>(ViMe<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>Vi)<sub>b</sub>、Pt<sub>a</sub>(MeViSiO)<sub>b</sub>)；

白金-ホスフィン錯体(例えば、Pt<sub>a</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>b</sub>、Pt<sub>a</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>b</sub>)；

白金-ホスファイト錯体(例えば、Pt<sub>a</sub>[P(OPh)<sub>3</sub>]<sub>b</sub>、Pt<sub>a</sub>[P(OBu)<sub>3</sub>]<sub>b</sub>)。

(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)、Pt<sub>a</sub>(acac)<sub>b</sub>、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒を挙げることができる。また、白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl<sub>a</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>b</sub>、RhCl<sub>a</sub>、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RuCl<sub>a</sub>、I<sub>b</sub>

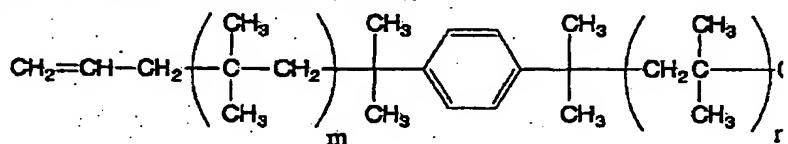
rCl<sub>a</sub>、FeCl<sub>a</sub>、AlCl<sub>a</sub>、PdCl<sub>a</sub>·2H<sub>2</sub>O、NiCl<sub>a</sub>、TiCl<sub>a</sub>、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシリコサン錯体、Pt<sub>a</sub>(acac)<sub>b</sub>等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して10<sup>-1</sup>~10<sup>-8</sup>molの範囲で用いるのがよい。好ましくは10<sup>-2</sup>~10<sup>-6</sup>molの範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので10<sup>-1</sup>モル以上用いない方がよい。本発明の(D)成分である分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基、あるいはアルキニル基を有する有機化合物とは、硬化前の組成物の粘度を低下させるとともに、硬化反応時にはヒドロシリル化反応により(B)成分である硬化剤に結合し、結局架橋体中に取り込まれるものである。このため、本発明の(D)成分としては、分子中に少なくとも1個ヒドロシリル化可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を有する低分子有機化合物(ただしイソブチレン系重合体を除く)であれば特に制限なく使用することができるが、本発明の(A)成分との相溶性が良好であるという点から、極性の低い炭化水素系化合物であることが好ましい。また(D)成分はヒドロシリル化に対する活性の高い炭素-炭素不飽和結合を有することが好ましいが、一方、ヒドロシリル化に対する活性の低い炭素-炭素不飽和結合は有さないことが好ましい。また、(D)成分として硬化養生中に揮発し得るような低沸点の化合物を用いた場合、硬化前後で形状変化を起こしたり、揮発物により環

境に悪影響を及ぼすという問題が生じことがある。したがって、(D)成分としては炭素数が8以上の炭化水素系化合物が特に好ましい。また、(D)成分として分子中に少なくとも2個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を有する化合物を用いた場合には、上記の効果に加えて、(B)成分とヒドロシリル化反応することにより架橋点の官能基数をかせぐことができる。(D)成分として分子中に少なくとも2個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を有する化合物を使用する場合には、多量に配合すると硬化物の引張弾性率が大きくなり、堅く脆いものとなってしまうため、配合量は比較的少ないことが好ましい。(D)成分として、炭素数6~20の $\alpha$ -オレフィン(d1)と、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を有する化合物(d2)を併用した場合には、硬化前の組成物の粘度を低下させ、なおかつ架橋点をかせぐことができるというメリットがある。(D)成分の具体例としては、C6~C20、好ましくはC8~C18の $\alpha$ -オレフィン、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、アリルシクロベンタン、ビニルシクロヘキサン、2官能のものとしてテトラメチルジビニルシロキサン、ビスフェノールAアリルエーテル、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、1,9-ノナンジオールジアリルエーテル、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、3官能のものとしてトリメチルトリビニルシクロシロキサン、トリメリット酸トリアリル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロシロキサン、4官能のものとしてテトラメチルテトラビニルシクロシロキサン、それ以上の多官能のものとして1,2-ボリブタジエンオリゴマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(D)成分の添加量には特に制限はないが、(A)成分であるイソブチレン系重合体と(B)成分である硬化剤とのヒドロシリル化反応による3次元的架橋構造の形成を妨げない範囲であることが望まれる。(D)成分の添加量が過剰になった場合、(B)成分のS i-H基が(D)成分の不飽和基のヒドロシリル化反応により消費されてしまい、(A)成分による3次元的架橋構造の形成が不十分となることがある。(D)成分の有機化合物は、(A)成分の重合体100重量部に対して通常0.1~100重量部、好ましくは0.5~70重量部、特に好ましくは1~50重量部使用される。また、本発明の硬化性組成物の保存安定性を改良する目的で、保存安定性改良剤を使用することができる。この保存安定性改良剤は、本発明の(B)成分の保存安定性改良剤として一般に知られている安定剤であり、所期の目的を達成するものであれば特に限定されるものではない。具体的に

は、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレート、ジエチルフマレート、ジエチルマレート、ジメチルマレート、2-ベンテンニトリル、2,3-ジクロロプロベン等が挙げられ、特にポットライフ/速硬化性の両立という点でチアゾール、ベンゾチアゾール、ジメチルマレートが好ましいが、これらに限定されるわけではない。また、本発明の硬化性組成物には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。これらの使用にあたっては、ヒドロシリル化反応に対する影響と透明性を考慮しなければならない。また、本発明の組成物には、接着性を付与する目的で各種シランカップリング剤を添加することもできる。使用されるシランカップリング剤としては、従来公知のものであれば特に限定されるものではない。エボキシ基、メタクリロイル基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤は、硬化性に及ぼす影響も小さく、接着性の発現の効果も大きいため好ましい。本発明の光半導体封止材用硬化性組成物の光線透過率は、通常、分光光度計により測定する。本発明の組成物の硬化物は、380nm~800nmの波長範囲の大部分の範囲での光線透過率が、75%以上であることが好ましく、また、380nm~800nmの波長範囲の全範囲にわたって光線透過率が75%以上であることがより好ましい。本発明の硬化性組成物を作製するにあたっては、通常使用される各種混合装置が使用できる。このようにして得られる組成物を使用するにあたっては、各種脱泡装置を用いて脱泡した後、注型、ディッピング、ボッティング、コーティングといった各種加工方法を適用すればよい。次に、本発明の光半導体製品の製造プロセスを例を挙げて説明する。但し、本発明は、以下の例に限定されるものではない。第1図において1はシステムであり、該システム1には端子1a、1bが取り付けられ、一方に端子1bはシステムとは絶縁状態で且つ端部を上面に突出させて設ける。システム1上に光半導体素子2をマウントし、該光半導体素子2と端子1bとの間にワイヤー3をボンディング手段等により短絡(A図参照)させ、システム1及び端子1bの一部を含めて光半導体素子2及びワイヤー3を完全に包み込むように本発明の光半導体封止材用硬化性組成物4によりモールドする(B図参照)。この場合の光半導体封止材

用硬化性組成物4のモールドに際してはディップ手段によるか、あるいは適宜の金型を用いて所定の大きさのものにし、硬化させる。このように光半導体封止材用硬化性組成物4をモールドした後に所定の形状例えば砲弾形の樹脂キャップもしくは金型内において、前記光半導体封止材用硬化性組成物4を更に包み込むようにエポキシ樹脂5でモールドし、硬化させる。エポキシ樹脂の成形において、金型である場合は金型から離型することが必要であるが、樹脂キャップである場合はそのまま一体に硬化させる(C図参照)。本発明で、用いるエポキシ<sup>10</sup>



(m、nは整数)

【表1】

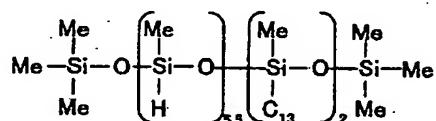
分析項目	測定方法	測定値
数平均分子量 (Mn)	GPC	5400
重量平均分子量 (Mw)	GPC	7200
分散度	GPC	1.2
末端官能基数	<sup>1</sup> H-NMR	1.9

注1) GPC測定値はポリスチレン換算

注2) <sup>1</sup>H-NMR測定による末端官能基数は、開始剤残基に対する末端官能基数を示す。

まず、(A)成分100重量部に対して、(D)成分としてオクタデセン(出光石油化学製 リニアレン18)35重量部及び1,9-ノナンジオールジメタクリレート(共栄社化学社製 ライトエステル1,9-ND)20重量部、及び酸化防止剤としてMARK AO-50(旭電化製)1重量部を混合し、ロールにて3回混練した。ついで、この混合物に下記に構造を示す(B)成分である化合物B

【化4】



を(A)成分100重量部に対し66.3重量部混合した。更に、(C)成分としてビス(1,3-ジビニル)-

30※1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒( $17.9 \times 10^{-3} \text{ mmol}/\mu\text{l}$ 、キシレン溶液)を白金が(A)成分及び(D)成分のアルケニル基量のモル数に対して $5 \times 10^{-4}$ 当量及び保存安定性改良剤であるジメチルマレートを白金に対し3モル当量をそれぞれ秤量し、均一混合した。該組成物を $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の金型に流し込み、約1MPaの圧力をかけて180°Cの温度で30分間硬化させた。得られた硬化物の透明性を、可視光波長領域で測定した。また、得られた硬化物の吸水率をブレッシャークッカー(121°C-2気圧)中、24時間放置前後の重量変化から測定した。更に、該組成物を用いて疑似光半導体製品を製造し、点灯試験を行い、時間経過後の発光出力低下及び電極剥がれを観察した。結果を表に示す。

【表2】

評価項目	単位	実施例1	比較例1
可視光透過率	%	>90	
吸湿率	%	0.6	
点灯試験		○	×

13

○: 発光低下、電極剥がれなし  
×: 発光低下、電極剥がれあり

(比較例1) 市販エポキシ樹脂(エピコート828、油化シェルエポキシ製)を用いて、実施例1と同様に疑似光半導体製品を製造し、点灯試験を行い、時間経過後の発光出力低下及び電極剥がれを観察した。表より、本発明における光半導体封止材用硬化性組成物は可視光波長範囲内で透明であることが明らかである。また、吸湿率が低く、湿気による光半導体素子への影響は少ない。さらに、半導体評価試験においても良好な結果が得られた。

【発明の効果】本発明によって得られる光半導体封止材用硬化性組成物は透明性に優れるとともに耐湿性、衝撃緩衝性にも優れる組成物である。従って、光半導体封止材用硬化性組成物として、光半導体素子およびこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を包み込むよう\*

14

\*にモールド硬化させた後、さらにこの半導体封止材の上にエポキシ樹脂をモールド硬化することにより、非常に優れた透明性と信頼性を得ることができる。さらに本発明により、このような光半導体製品の製造方法も提供することができる。

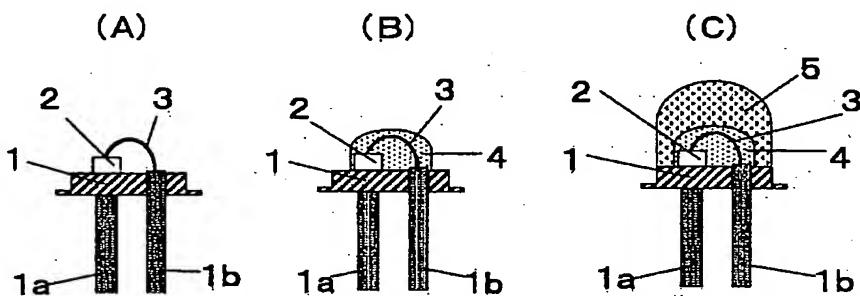
【図面の簡単な説明】

【図1】光半導体製品の製造プロセス

【符号の説明】

1	ステム
10	1 a 端子 1 b 端子
2	光半導体素子
3	ワイヤー
4	光半導体封止材用硬化性組成物
5	エポキシ樹脂

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

マーク (参考)

// H 01 L 33/00

F ターム(参考) 4M109 AA02 BA01 CA01 CA05 CA21  
DA07 EA10 EB02 EB04 EC01  
EC05 EC11 EC15 EE12 GA01  
5F041 AA03 AA43 DA42 DA44 DA58  
DA59  
5F088 BA11 JA06 LA01 LA03 LA05